



US5510160

Biblio

Desc

Claims



## Thermoplastic multilayer composites

Patent Number: ☐ [US5510160](#)

Publication date: 1996-04-23

Inventor(s): ROEBER STEFAN (DE); JADAMUS HANS (DE)

Applicant(s): HUELS CHEMISCHE WERKE AG (DE)

Requested Patent: ☐ [EP0637511](#), [B1](#)

Application Number: US19940187511 19940128

Priority Number (s): DE19934326130 19930804

IPC Classification: B32B1/08; B32B27/08; B32B27/30; B32B27/34

EC Classification: [B32B27/34](#), [C08L27/16](#), [F16L11/04](#)

Equivalents: ☐ [BR9400381](#), [CA2114517](#), ☐ [DE4326130](#), [ES2098800T](#), [JP2736219B2](#), ☐ [JP7060916](#)

### Abstract

The present invention relates to a thermoplastic multilayer composite of polyamide and polyvinylidene fluoride having adhesive bonding layers and improved resistance to chemical agents such as, for example, methanol-containing fuels. The multilayer composite comprises: (I): at least one layer comprising a moulding compound of polyamide, (II): at least one layer adjacent to said layer (I) comprising a moulding compound comprising a mixture of (a) polyvinylidene fluoride, and (b) polyglutarimide, wherein the layers (I) and (II) are adhesively bonded to one another.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 637 511 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **94100430.1**

(51) Int. Cl.® **B32B 27/34, B32B 1/08,  
F16L 11/04, C08L 33/24,  
C08L 27/16, //(C08L27/16,33:24)**

(22) Anmeldetag: **13.01.94**

(30) Priorität: **04.08.93 DE 4326130**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**08.02.95 Patentblatt 95/06**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**CH DE ES FR GB IT LI NL SE**

(71) Anmelder: **HÜLS AKTIENGESellschaft**

**D-45764 Marl (DE)**

(72) Erfinder: **Jadamus, Hans, Dr.  
Hervester Strasse 8  
D-45768 Marl (DE)  
Erfinder: Röber, Stefan, Dr.  
Max-Reger-Strasse 138  
D-45772 Marl (DE)**

(54) **Thermoplastische Mehrschichtverbunde.**

(57) Es soll ein thermoplastischer Mehrschichtverbund aus Polyamid und Polyvinylidenfluorid mit kraftschlüssiger Schichtenhaftung, verbesserter Beständigkeit gegen chemische Agenzien wie beispielsweise Methanol-haltigen Kraftstoffe zur Verfügung gestellt werden. Die typischen Gebrauchseigenschaften von Polyamid und Polyvinylidenfluorid sollen durch die zur Erzielung der Schichtenhaftung erforderlichen Maßnahmen nicht verschlechtert werden.

Dies wird erreicht durch

I. mindestens einer Schicht auf Basis einer Formmasse aus Polyamid,

II. mindestens einer zu I benachbarten Schicht auf Basis einer Formmasse aus einer Mischung aus

a) Polyvinylidenfluorid

und

b) Polyglutarimid,

wobei die Schichten kraftschlüssig miteinander verbunden sind.

Mit Hilfe der Erfindung gelingt es, thermoplastische Mehrschichtverbunde mit dem gewünschten verbesserten Eigenschaftsbild zu erhalten.

EP 0 637 511 A1

Gegenstand der Erfindung sind thermoplastische Mehrschichtverbunde aus Polyamid und Polyvinylidenfluorid.

Polyamide bzw. Polyvinylidenfluorid sind für eine Reihe von Anwendungen ungeeignet.

Polyamide sind beispielsweise nicht witterungsbeständig, da sie unter Belichtung altern, sowie Luftfeuchtigkeit aufnehmen. Dies führt zu Verfärbung, Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften und Verzugerscheinungen. Obwohl Polyamide gute mechanische Eigenschaften, insbesondere gute Zähigkeit, aufweisen, haben sie eine schlechte Sperwirkung; so können polare Substanzen leicht durch Polyamide migrieren. Dies ist beispielsweise bei Kraftstoffleitungen, in denen alkoholhaltiger Kraftstoff gefördert wird, äußerst nachteilig.

Polyvinylidenfluorid ist im allgemeinen gut witterungsbeständig und besitzt eine gute Chemikalienbeständigkeit. Darüber hinaus besitzt Polyvinylidenfluorid eine ausgezeichnete Sperrwirkung sowohl gegenüber polaren als auch unpolaren Medien. Nachteilig ist die Schlagempfindlichkeit. Insbesondere die Kerbschlagzähigkeit ist nicht ausreichend.

Es ist dem Fachmann bekannt, daß die weitaus meisten Polymere, so auch Polyamid und Polyvinylidenfluorid (PVDF), miteinander unverträglich sind, weshalb bei der Herstellung von Mehrschichtverbunden keine ausreichende Haftung zwischen den Laminatschichten erzielt wird. Ein kraftschlüssiger thermoplastischer Mehrschichtverbund ist aber bei technischen Anwendungen unbedingt erforderlich.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, thermoplastische Mehrschichtverbunde aus Polyvinylidenfluorid- und Polyamidformmassen bereitzustellen. Die Formmassen und die daraus hergestellten thermoplastischen Mehrschichtverbunde sollen folgende Forderung erfüllen:

1. Die Formstoffe aus PVDF und Polyamid sollen im thermoplastischen Mehrschichtverbund fest aufeinander haften.
2. Der thermoplastische Mehrschichtverbund zwischen PVDF- und den Polyamidformstoffen soll gegen Kraftstoffe beständig sein.
3. Die typischen Gebrauchseigenschaften der Formmassen sollen durch die Modifikationen, die zur Erfüllung der Forderungen 1 und 2 notwendig werden, nicht verändert werden.

Thermoplastische Mehrschichtverbunde aus PVDF- und Polyamidformmassen sind an sich in zahlreichen Ausführungsformen bekannt.

In FR-PS 2 602 515 wird ein zweischichtiges Rohr mit einer Außenschicht aus Polyamid 11 und einer inneren Schicht aus weichgemachtem Polyvinylidenfluorid beschrieben. Eine kraftschlüssige Verbindung der Schichten liegt hierbei nicht vor, d. h. die Rohre erfüllen nicht die erste Forderung.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die oben beschriebenen Forderungen 1 bis 3 durch thermoplastische Mehrschichtverbunde enthaltend

- I. mindestens eine Schicht auf Basis einer Formmasse aus Polyamid,
- und
- II. mindestens eine zur Schicht I benachbarte Schicht auf Basis einer Formmasse aus einer Mischung aus
  - a) Polyvinylidenfluorid
  - und
  - b) Polyglutarimid,

wobei die Schichten miteinander kraftschlüssig verbunden sind, erfüllt werden.

Die Komponenten II a und II b werden im Gewichtsverhältnis 97,5 bis 50 : 2,5 bis 50, bevorzugt 97,5 bis 80 : 2,5 bis 20 und besonders bevorzugt 96 bis 90 : 4 bis 10 eingesetzt.

Der thermoplastische Mehrschichtverbund kann zusätzlich weitere Schichten aus Polyvinylidenfluoridpolymeren enthalten, die zur Schicht II nicht aber zur Schicht I benachbart sind.

Für die Komponenten I kommen in erster Linie aliphatische Homo- und Copolyamide in Frage. Als Beispiel seien die 4.6-, 6.6-, 6.12-, 8.10-, 10.10-Polyamide o. ä. genannt. Bevorzugt werden 6-, 10.12-, 11-, 12- sowie 12.12- Polyamide. [Die Kennzeichnung der Polyamide entspricht internationaler Norm, wobei die erste(n) Ziffer(n) die C-Atomzahl des Ausgangsdiamins und die letzte(n) Ziffer(n) die C-Atomzahl der Dicarbonsäure angeben. Wird nur eine Zahl genannt, so bedeutet dies, daß von einer  $\alpha,\omega$ -Aminocarbonsäure bzw. von dem davon abgeleiteten Lactam ausgegangen worden ist -

H. Dominghaus, **Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften**, Seite 272, VDI-Verlag (1976).]

Sofern Copolyamide verwendet werden, können diese z. B. Adipinsäure, Sebacinsäure, Korksäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure als Cosäure bzw. Bis(4'-aminocyclohexyl)-methan, Trimethylhexamethylen-diamin, Hexamethylen-diamin o. ä. als Codiamin enthalten.

Die Herstellung dieser Polyamide ist bekannt (z. B.: D. B. Jacobs, J. Zimmermann, **Polymerization Process** s, S. 424 - 467; Interscience Publishers, New York (1977); DE-AS 21 52 194).

Ebenfalls geeignet als Polyamide sind gemischt aliphatische/aromatische Polykondensate wie sie z. B. in den US-PSS 2 071 250; 2 071 251, 2 130 523; 2 130 948; 2 241 322; 2 312 966; 2 512 606; 3 393 210 bzw. in Kirk-Othmer; **Encyclopedia of Chemical Technology**, 3. Aufl., Vol. 18, Wiley & Sons (1982), S. 328 und 435, beschrieben werden. Als Polyamide geeignete Polykondensate sind gleichfalls Poly(etheresteramide) bzw. Poly(etheramide). Derartige Produkte werden z. B. in DE-OSS 27 12 987, 25 23 991, 30 06 961 beschrieben.

Es können sowohl Polyamide mit überwiegend Aminoendgruppen als auch solche mit überwiegend Carbonsäureendgruppen eingesetzt werden. Bevorzugt sind Polyamide mit überwiegend Aminoendgruppen.

Das Molekulargewicht (Zahlenmittel) der Polyamide liegt oberhalb von 4 000, vorzugsweise oberhalb von 10 000 - entsprechend einer relativen Viskosität ( $\eta_{rel}$ ) im Bereich von 1,65 bis 2,4.

Die Polyamide können bis zu 40 Gew.-% andere Thermoplaste enthalten, sofern diese die erfindungsgemäßen Eigenschaften nicht stören. Insbesondere seien hier Polycarbonat [H. Schnell, **Chemistry and Physics of Polycarbonates**, Interscience Publishers, New York (1981)], Acrylnitril/Styrol/Butadien- [Houben-Weyl, **Methoden der organischen Chemie**, Bd. 14/1, Georg Thieme Verlag Stuttgart, S. 393 - 406; **Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie**, 4. Auflage, Bd. 19, Verlag Chemie Weinheim (1981), S. 279 - 284], Acrylnitril/Styrol/Acrylat- [Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 19, Verlag Chemie Weinheim (1981), S. 277 - 295], Acrylnitril/Styrol-Copolymerisate [Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 19, Verlag Chemie Weinheim (1981), S. 273 ff.] oder Polyphenylenether (DE-OSS 32 24 691 und 32 24 692, US-PSS 3 306 874, 3 306 875 u. 4 028 341) genannt.

Sofern erforderlich, können die Polyamide schlagzäh eingestellt werden. Geeignete Modifier sind z. B. Ethylen/Propylen- oder Ethylen/Propylen/Dien-Copolymere (EP-A-0 295 076), Polypentenylen, Polyoctenylen oder statistische bzw. blockartig aufgebaute Copolymere aus alkenylaromatischen Verbindungen mit aliphatischen Olefinen oder Dienen (EP-A-0 261 748). Weiterhin seien schlagzähmachende Kautschuke genannt: Kern/Schale-Kautschuke mit einem zähelastischen Kern aus (Meth)Acrylat-, Butadien- oder Styrol/Butadien-Kautschuk mit Glastemperaturen  $T_g < -10^\circ\text{C}$ , wobei der Kern vernetzt sein kann. Die Schale kann aus Styrol und/oder Methylmethacrylat und/oder weiteren ungesättigten Monomeren aufgebaut sein (DE-OSS 21 44 528, 37 28 685). Der Anteil an schlagzähmachender Komponente ist so zu wählen, daß die gewünschten Eigenschaften nicht verschlechtert werden.

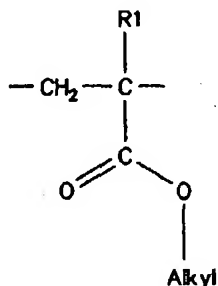
Komponente II a enthält insbesondere Polyvinylidenfluorid, welches bevorzugt weichmacherfrei eingesetzt wird. Herstellung und Struktur des Polymeren sind bekannt. (Hans R. Kricheldorf, **Handbook of Polymer Synthesis**, Part A, Verlag Marcel Dekker Inc. New York - Basel - Hongkong, S. 191 f.; **Kunststoff Handbuch**, 1. Auflage, Band XI, Carl Hanser Verlag München (1971), S. 403 ff.).

Es können auch Copolymere auf Basis von Polyvinylidenfluorid erfindungsgemäß enthalten sein, die bis zu 40 Gew.-% andere Monomere aufweisen. Als solche zusätzlichen Monomere seien beispielhaft genannt: Trifluorethylen, Ethylen, Propen und Hexafluorpropen.

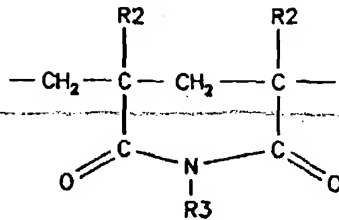
Das eingesetzte erfindungsgemäße Polyvinylidenfluorid weist in der Regel einen Melt Flow-Index von < 17 g/10 min, vorzugsweise von 2 bis 13 g/10 min (DIN 53 735) auf.

Als Komponente II b der Schicht II werden Polyglutarimide eingesetzt, welche mindestens die nachstehenden Grundbausteine aufweisen:

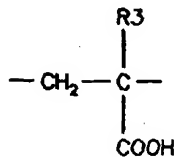
- i) 14 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-%



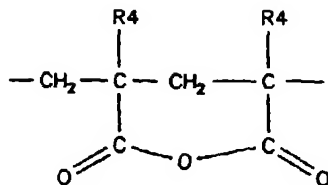
ii) 10 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise  
20 bis 40 Gew.-%



iii) 0 bis 15 Gew.-%



iiii) 7 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise  
8 bis 12 Gew.-%



In den genannten Formeln bedeuten

Alkyl = Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Hexyl

R1 bis R4 = -H, (C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>) mit n = 1 bis 6,

wobei die Reste R1 bis R4 gleich oder verschieden sein können. Bevorzugt sind solche Grundbausteine, in denen R1 bis R4 einen Methylrest bedeuten. Ebenso bedeutet Alkyl bevorzugt Methyl.

Die Polymeren werden als Polyglutarimide bezeichnet. Es handelt sich hierbei um Polyalkylacrylsäureester, bei denen zwei benachbarte Carboxyl(at)gruppen zu einem cyclischen Säureimid umgesetzt worden sind. Die Imidbildung wird bevorzugt mit Ammoniak bzw. primären Aminen, wie z. B. Methylamin, durchgeführt. Die Produkte sowie ihre Herstellung sind bekannt (Hans R. Kricheldorf, **Handbook of Polymer Synthesis**, Part A, Verlag Marcel Dekker Inc. New York - Basel - Hongkong, S. 223 f.; H. G. Elias, **Makromoleküle**, Hüthig und Wepf Verlag Basel - Heidelberg - New York; US-PSS 2 146 209, 4 246 374).

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyglutarimide weisen in der Regel einen Melt Flow-Index von < 30 g/10 min, vorzugsweise von 0,2 bis 15 g/10 min, auf.

Zur Erhöhung der Kälteschlagzähigkeit können die Polyglutarimide noch entsprechende Modifizier enthalten. Als Beispiel seien Kern/Schale-Polymere mit einem Polybutylacrylatkern und einer Schale aus Polymethylmethacrylat und/oder Polyglutarimid genannt. Außer den genannten Beispielen sind weitere Modifizier möglich.

Den Formmassen für die Schichten I und II können übliche Hilfs- und Zusatzstoffe wie z. B. Flammenschutzmittel, Stabilisatoren, Weichmacher, Verarbeitungshilfsmittel, Viskositätsverbesserer, Füllstoffe, hier insbesondere solche zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit, Pigmente o. ä. zugefügt werden. Die Menge der genannten Mittel ist so zu dosieren, daß die gewünschten Eigenschaften nicht ernsthaft

beeinflusst werden.

Die Herstellung der Formmasse für die Schicht gemäß II erfolgt nach den üblichen und bekannten Verfahren durch Schmelzemischen der Komponenten II a und II b in einem gut knetenden Mischaggregat, wie z. B. einem Doppelschneckenknetzer, bei Temperaturen, die sich nach den Schmelzpunkten der

5 Komponente II a und II b richten, im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 200 und 300 °C.  
Die Herstellung der Komponente II aus den Komponenten II a und II b kann auch direkt im Aufbereitungsextruder erfolgen, in dem die Komponente II für die Herstellung des thermoplastischen Mehrschichtverbundes mit der Schicht I aufbereitet wird.

Die Komponenten II a und II b sind so zu wählen, daß in der Komponente II. nur eine amorphe

10 Mischphase und keine reinen, amorphen Phasen der Komponenten II a und II b vorliegen. Neben dieser amorphen Mischphase liegen kristalline PVDF-Bereiche vor.  
Eine solche Morphologie aus amorpher Mischphase und kristalliner PVDF-Phase wird durch die erfindungsgemäßen Formmassen für die Komponenten II a und II b erzielt. So zeigen die erfindungsgemäßen Komponenten II in einer Torsionsschwingungsanalyse als Funktion der Temperatur zwischen -200 °C und dem Schmelzpunkt der PVDF-Kristalle nur einen Glasübergang, dessen Temperatur durch die Zusammensetzung der Komponente II und durch die Kristallisationsbedingungen des PVDF bestimmt wird. Insbesondere findet man in der temperaturabhängigen Auftragung des Speichermoduls und des Verlustmoduls kein Maximum zwischen -38 °C und -50 °C, das dem Glasübergang einer reinen, amorphen PVDF-Phase entsprechen würde.

20 Die weiter oben aufgeführte Forderung Nr. 3 läßt sich um so besser erfüllen, desto kleiner der Gehalt an Komponente II b in der Formmasse für die Schicht II ist. Beispielsweise ist die Sperrwirkung gegen Methanol-haltige Kraftstoffe von Mischungen aus 95 Gew.-% Polyvinylidenfluoridpolymeren (Komponente II a) und 5 Gew.-% einer erfindungsgemäßen Polyglutarimid-Formmasse (Komponente II b) nur unwesentlich schlechter als die Sperrwirkung von reinem Polyvinylidenfluorid.

25 Die Fertigung der Mehrschichtverbunde kann ein- oder mehrstufig erfolgen.

Beim einstufigen Spritzgießverfahren bringt man die verschiedenen Schmelzen in einer Form zusammen und läßt das Formteil erkalten (Mehrkomponentenspritzguß). Beim einstufigen Extrusionsverfahren werden in üblicher Weise die verschiedenen Schmelzen coextrudiert.

Bei den mehrstufigen Verfahren wird zunächst ein Formteil aus einer der Komponenten I oder II

30 hergestellt und dann mit den übrigen Komponenten durch Pressen, Spritzgießen oder Extrudieren verbunden.  
Die erfindungsgemäßen Mehrschichtverbunde weisen in hervorragendem Maße eine gute Beständigkeit sowie Sperrwirkung gegen Diffusion gegenüber chemischen Agenzien, Lösemitteln und Kraftstoffen auf. Ferner sind die Schichten kraftschlüssig miteinander verbunden, so daß z. B. bei thermischer Ausdehnung oder Biegen des Fertigteils kein Abscheren der verschiedenen Schichten voneinander auftritt. Ferner ist es auch möglich, Teile herzustellen, welche die erfindungsgemäßen Mehrschichtverbunde mehrfach übereinander (alternierend) enthalten.

Die erfindungsgemäßen Mehrschichtverbunde finden bei Konstruktionsteilen, vor allem im Bereich der Elektro-, Maschinenbau- und Automobilindustrie dort Verwendung, wo die Sperrwirkung des Polyvinylidenfluorids mit den guten mechanischen Eigenschaften des Polyamids, insbesondere der sehr guten Kälteschlagzähigkeit kombiniert werden soll oder wo die nachteiligen Eigenschaften des Polyamids wie mangelnde UV-Beständigkeit, nicht ausreichende Kratzfestigkeit oder mangelnde chemische Beständigkeit durch eine Beschichtung mit Polyvinylidenfluorid ausgeglichen werden soll.

Die genannten Parameter wurden mit Hilfe nachstehender Meßverfahren bestimmt.

45 Die **Bestimmung des Melt Flow-Index der Polyvinylidenfluoride** erfolgt bei 230 °C und unter einer Belastung von 5 kg (DIN 53 735).

Die **Bestimmung des Melt Flow-Index der Polyglutarimide** erfolgt bei 230 °C und unter einer Belastung von 3,8 kg (DIN 53 735).

Die **Prüfung der mechanischen Trennbarkeit** an der Grenzfläche erfolgt mit einem Metallkeil

50 (Schneidenwinkel: 5 Grad; Auflagegewicht: 2,5 kg), wobei versucht wird, die zu prüfende Materialgrenzschicht zu trennen. Erfolgt die Trennung an der Grenze zwischen den Komponenten, so ist die Haftung schlecht. Erfolgt die Trennung dagegen ganz oder teilweise innerhalb einer der beiden Komponenten, so liegt eine gute Anhaftung vor.

Die **B stimmung der Lösungsviskosität** (rel. Viskosität  $\eta_{rel}$ ) der **P lyamide** erfolgt unter Verwen-

55 dung einer 0,5 Gew.-%igen m-Kresol-Lösung bei 25 °C gemäß DIN 53 727/ISO 307.

Zur **Bestimmung der Aminoendgruppen** wird 1 g der Polyamide in 50 ml m-Kresol bei 25 °C gelöst. Die Lösung wird mit Perchlorsäure potentiometrisch titriert.

Zur Bestimmung der Carboxylendgrupp n in den Polyamiden wird 1 g Polykondensat in 50 ml Benzylalkohol unter Stickstoffabdeckung bei 165 °C gelöst. Die Lösezeit beträgt maximal 20 min. Die Lösung wird mit einer Lösung von KOH in Ethylenglykol (0,05 mol KOH/l) gegen Phenolphthalein bis zum Farbumschlag titriert.

5

### Beispiele

Mit Buchstaben gekennzeichnete Beispiele sind nicht erfindungsgemäß.

#### 10 Komponente I

- PA 1: Polyamid 12 ( $\eta_{rel}$ : 2,1; Weichmachergehalt: 0, 9 mmol/kg Aminoendgruppen; 48 mmol/kg Carboxylendgruppen; VESTAMID® L 2140 - HÜLS AG).
- 15 PA 2: Polyamid 12 ( $\eta_{rel}$ : 2,1; Weichmachergehalt: 15 Gew.-Tl. N-n-Butylbenzolsulfonamid, 9 mmol/kg Aminoendgruppen; 48 mmol/kg Carboxylendgruppen; VESTAMID® L 2124 - HÜLS AG).
- PA 3: Polyamid 12 ( $\eta_{rel}$ : 2,1; Weichmachergehalt: 15 Gew.-Tl. N-n-Butylbenzolsulfonamid, 50 mmol/kg Aminoendgruppen; 8 mmol/kg Carboxylendgruppen).
- 20 PA 4: Polyamid 6.12 ( $\eta_{rel}$ : 1,9; Weichmachergehalt: 0, 93 mmol/kg Aminoendgruppen; 29 mmol/kg Carboxylendgruppen).
- PA 5: Polyamid 6 ( $\eta_{rel}$ : 2,01; Weichmachergehalt: 0, 33 mmol/kg Aminoendgruppen; 31 mmol/kg Carboxylendgruppen).

#### 25 Komponente II

- PVDF 1: Polyvinylidenfluorid (Melt Flow Index: 13 g/10 min, DYFLOR® LE - HÜLS AG).
- PVDF 2: Polyvinylidenfluorid (Melt Flow Index: 8,5 g/10 min, DYFLOR® EE - HÜLS AG).
- PVDF 3: Polyvinylidenfluorid bestehend aus
- 30 a) 100 Gew.-Tl. Polyvinylidenfluorid (Melt Flow Index: 8,5 g/10 min, DYFLOR® EE - HÜLS AG)
- und
- b) 6 Gew.-Tl. handelsüblichem Leitfähigkeitsruß (Ketjenblack™ EC 300 - AKZO).
- Die für die Komponente II b eingesetzten Polymeren sind aus den weiter oben mit i) bis iii) gekennzeichneten Bausteinen aufgebaut, wobei Alkyl und R1 bis R4 jeweils Methyl bedeuten.
- 35

40

	P 1	P 2	P 3	P 4
Gew.-% i)	100	14	11	57
Gew.-% ii)	0	86	80	30
Gew.-% iii)	0	0	6	3
Gew.-% iii)	0	0	3	10

45

- Z1: Mischung bestehend aus
- a) 50 Gew.-% PVDF 1
- und
- b) 50 Gew.-% P1
- 50 Z2: Mischung bestehend aus
- a) 50 Gew.-% PVDF 1
- und
- b) 50 Gew.-% P2.
- 55 Z3: Mischung bestehend aus
- a) 50 Gew.-% PVDF 1
- und

- 5                   b) 50 Gew.-% P3.  
Z4: Mischung bestehend aus  
      a) 50 Gew.-% PVDF 1  
      und  
      b) 50 Gew.-% P4.  
Z5: Mischung bestehend aus  
      a) 90 Gew.-% PVDF 1  
      und  
      b) 10 Gew.-% P4.  
10   Z6: Mischung bestehend aus  
      a) 95 Gew.-% PVDF 2  
      und  
      b) 5 Gew.-% P4.  
Z7: Mischung bestehend aus  
15   a) 90 Gew.-% PVDF 3  
      und  
      b) 10 Gew.-% P4.

#### Herstellung der thermoplastischen Mehrschichtverbunde

- 20       Es wurden sowohl zweischichtige Folien als auch zwei- und dreischichtige Preßplatten hergestellt.  
      Die Herstellung der zweischichtigen Folien erfolgte in einer Labor-Coextrusionsanlage, deren zwei  
      Speiseextruder Schneckendurchmesser von 25 mm bzw. 30 mm aufweisen. Die Zylindertemperaturen lagen  
      bei 230 °C (PA 1, PA 2, PA 3), 250 °C (Z1, Z2, Z3, Z4, Z5, Z6) und 280 °C (PA 4, PA 5). Die  
25   Schichtdicken betrugen jeweils 0,5 mm.  
      Die Herstellung der Preßverbunde erfolgte in einer Laborpresse bei 270 °C, bei Versuchen mit PA 4  
      und PA 5 bei 280 °C, und mit einer Preßzeit von 5 min.

30

35

40

45

50

55



Tabelle

Nr.	Schicht		an der Grenzfläche mechanisch trennbar			
			Zweischichtfolie		Preßplatte	
			nach Lagerung bei 23 °C, 20 d		nach Lagerung bei 23 °C, 20 d	
	I	II	in Luft	in M 15 <sup>*)</sup>	in Luft	in M 15 <sup>*)</sup>
A	PA 1	PVDF 1	ja	ja	ja	ja
B	PA 4	PVDF 3	ja	ja	ja	ja
C	PA 2	Z1	ja	ja	ja	ja
D	PA 3	Z2	ja	ja	ja	ja
E	PA 1	Z3	teil- weise	ja	teil- weise	ja
1	PA 1	Z4	nein	nein	nein	nein
2	PA 2	Z4	nein	nein	nein	nein
3	PA 5	Z4	nein	nein	nein	nein
4	PA 4	Z4	nein	nein	nein	nein
5	PA 3	Z6	nein	nein	nein	nein
6	PA 3	Z7	nein	nein	nein	nein
7	PA 2	Z5	nein	nein	nein	nein

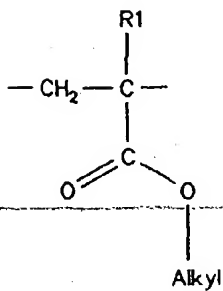
Tabelle (Fortsetzung)

8	Preßplatte aus 3 Schichten:				
	Schicht (nebenstehende			an der Grenzfläche mechanisch	
	sind benachbart)			trennbar nach Lagerung in M 15 <sup>*)</sup>	
	I	II	III	Schichten	Schichten
	I	II	III	I und II	II und III
	PA 3	Z5	PVDF 3	nein	nein

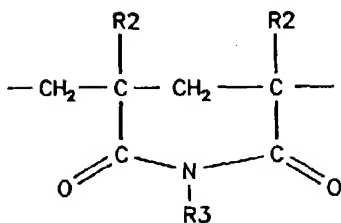
<sup>\*)</sup> Lagerung bei 23 °C während 20 Tage in Normkraftstoff M 15  
(42,5 Vol.-% Isooctan, 42,5 Vol.-% Toluol und 15 Vol.-% Methanol)

#### 25 Patentansprüche

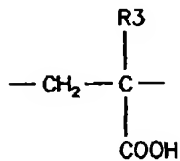
1. Thermoplastischer Mehrschichtverbund enthaltend
  - I. mindestens eine Schicht auf Basis einer Formmasse aus Polyamid und
  - II. mindestens eine zu I benachbarten Schicht auf Basis einer Formmasse aus einer Mischung aus
    - a) Polyvinylidenfluorid
    - und
    - b) Polyglutarimid,
 wobei die Schichten miteinander kraftschlüssig verbunden sind.
2. Thermoplastischer Mehrschichtverbund nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht II aus einer Formmasse aus einer Mischung aus
  - a) 97,5 bis 80 Gew.-% Polyvinylidenfluorid
  - und
  - b) 2,5 bis 20 Gew.-% Polyglutarimid
 besteht.
3. Thermoplastischer Mehrschichtverbund nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht II aus einer Formmasse aus einer Mischung aus
  - a) 95 bis 90 Gew.-% Polyvinylidenfluorid
  - und
  - b) 4 bis 10 Gew.-% Polyglutarimid
 besteht.
4. Thermoplastischer Mehrschichtverbund nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente II b nachstehende Grundbausteine aufweist:
  - i) 14 bis 85 Gew.-%



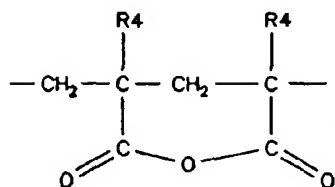
ii) 10 bis 75 Gew.-%



iii) 0 bis 15 Gew.-%



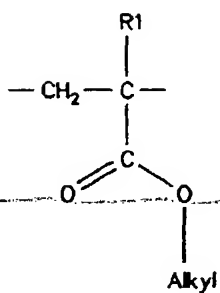
iiii) 7 bis 20 Gew.-%



wobei Alkyl = Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Hexyl  
 und R1 bis R4 = -H, (C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>) mit n = 1 bis 6 bedeuten  
 und gleich oder verschieden sein können.

5. Thermoplastischer Mehrschichtverbund nach den Ansprüchen 1 bis 4,  
 dadurch gekennzeichnet,  
 daß die Komponente II b nachstehende Grundbausteine aufweist:  
 i) 30 bis 70 Gew.-%

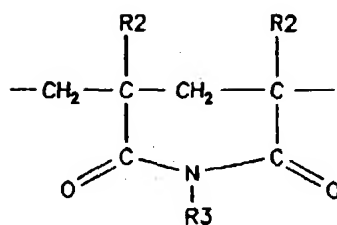
5



10

ii) 20 bis 40 Gew.-%

15

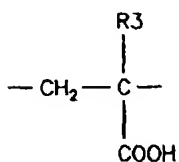


20

25

iii) 0 bis 15 Gew.-%

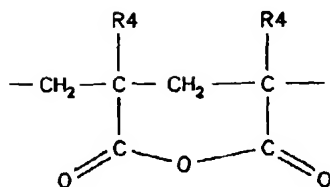
30



35

iiii) 8 bis 12 Gew.-%

40



45

50

wobei Alkyl = Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Hexyl  
und R1 bis R4 = -H, (C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>) mit n = 1 bis 6 bedeuten  
und gleich oder verschieden sein können.

- 55 6. Thermoplastischer Mehrschichtverbund nach den Ansprüchen 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Schicht gemäß I eine Formmasse auf Basis von Polyamid 12 darstellt.

7. Thermoplastischer Mehrschichtverbund nach den Ansprüchen 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß Alkyl sowie R1 bis R4 eine Methylgruppe darstellen.
- 5 8. Thermoplastischer Mehrschichtverbund nach den Ansprüchen 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Komponente II a ein Vinylfluoridcopolymeres darstellt.
9. Thermoplastischer Mehrschichtverbund nach den Ansprüchen 1 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Komponente II a elektrisch leitfähig eingestellt ist und einen Oberflächenwiderstand kleiner  $10^9$   
Ohm aufweist.
10. Verwendung des thermoplastischen Mehrschichtverbundes nach den Ansprüchen 1 bis 9 in Formteilen.
- 15 11. Verwendung des thermoplastischen Mehrschichtverbundes nach den Ansprüchen 1 bis 10 für Hohlpro-  
file.

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 94 10 0430

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Y	EP-A-0 523 644 (CENTRAL GLASS COMPANY) * Seite 2, Zeile 10 - Zeile 22; Ansprüche 1, 6, 7 * * Seite 3, Zeile 3 - Zeile 9 * * Seite 4, Zeile 25 - Zeile 29 * ---	1-11	B32B27/34 B32B1/08 F16L11/04 C08L33/24 C08L27/16 //C08L27/16, C08L33/24, (C08L27/16, 33:24)
Y	EP-A-0 419 218 (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO.; TOYODA GOSSEI CO.) * Seite 3, Zeile 1 - Zeile 42; Ansprüche 1-5, 14-16 * ---	1-11	
Y	EP-A-0 545 368 (NIPPON ZEON CO., LTD.) * Seite 2, Zeile 6 - Zeile 20; Anspruch 1; Tabelle 6 * * Seite 2, Zeile 55 - Seite 4, Zeile 7 * ---	1-11	
Y	RESEARCH DISCLOSURE Nr. 321, Januar 1991, EMSWORTH, GB Seiten 68A - 68B 'Control of functionality in glutarimide polymers' -----	1-11	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			F16L C08L B32B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenamt DEN HAAG		Abgeschlossen der Recherche 18. Juli 1994	Prüfer Derz, T
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur	